

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 3 月 8 日 (08.03.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/16196 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08F 265/04, 6/22

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/05864

(22) 国際出願日: 2000 年 8 月 30 日 (30.08.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願平11/246743 1999 年 8 月 31 日 (31.08.1999) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱  
レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.)  
[JP/JP]; 〒108-8506 東京都港区港南一丁目6番41号  
Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鳥谷明弘 (TORI-  
TANI, Akihiro) [JP/JP]. 松村浩二 (MATSUMURA,

Kouji) [JP/JP]; 〒739-0693 広島県大竹市御幸町20番  
1号 三菱レイヨン株式会社 大竹事業所内 Hiroshima  
(JP).

(74) 代理人: 弁理士 志賀正武, 外 (SHIGA, Masatake et  
al.); 〒169-8925 東京都新宿区高田馬場三丁目23番3  
号 ORビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, US.

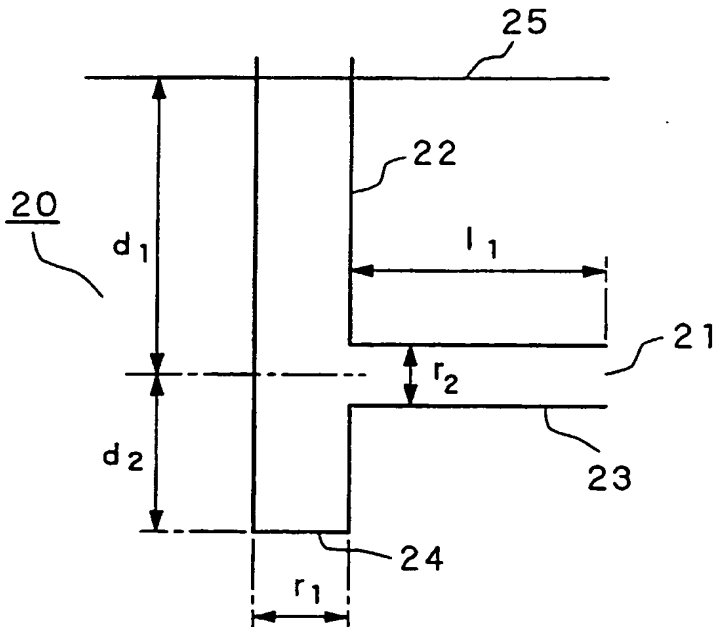
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING POLYMER PARTICLES

(54) 発明の名称: 重合体粒子の製造方法



(57) Abstract: A process for producing graft polymer particles by bringing into contact with a coagulant a polymer latex (A) obtained by graft-polymerizing one or more monomers including methyl methacrylate with a rubbery polymer, which comprises: a coagulation step in which the polymer latex (A) is injected onto a stirring tank through an immersion nozzle which has an orifice having a sectional area of 40 mm<sup>2</sup> or larger and is disposed so as to inject the latex in the same direction as the flow in the stirring tank, at a linear velocity of 50 to 350 mm/s as measured at the outlet of the nozzle to bring the latex into contact with the coagulant and coagulate the graft polymer, thereby obtaining a slurry; and a solidification step in which the resultant slurry is kept at 60 to 100°C to solidify the coagulated graft polymer. By the process, graft polymer particles reduced in the content of fine particles and having a high bulk specific gravity and excellent powder properties can be obtained without the necessity of using an organic solvent or a special apparatus. Thus, polymer particles with excellent powder properties can be stably produced at low cost.



---

(57) 要約:

ゴム状重合体に、メチルメタクリレートを含む単量体をグラフト重合して得られる重合体ラテックス（A）に、凝固剤を接触させてグラフト重合体粒子を製造する方法において、重合体ラテックス（A）を、攪拌槽内に、吐出部断面積が $40\text{ mm}^2$ 以上であって吐出方向が攪拌槽内の流れと同じ向きになるように設けられた浸漬ノズルから、ノズル出口の線速度が、 $50\sim350\text{ mm/s}$ の速度となるように吐出させて凝固剤と接触させ、グラフト重合体を凝固させスラリー溶液を得る凝析工程と、次いで、得られたスラリー溶液を $60\sim100^\circ\text{C}$ に保ち、凝固したグラフト重合体を固化させる固化工程とを有する重合体粒子の製造方法である。本発明の製造方法によれば、有機溶媒を使用したり特殊な設備を必要とすることなく、微粒子が少なく嵩比重の高い優れた粉体特性を有するグラフト重合体粒子を得ることができる。よって、優れた粉体特性を有する重合体粒子を低コストで、安定に生産できる。

## 明細書

## 重合体粒子の製造方法

## 技術分野

本発明は、乳化重合で得られた重合体ラテックスから、粉体特性の優れた重合体粒子を生産性良く製造する方法に関し、さらに詳しくは、嵩比重が高く、粗粒子と微粒子がともに少なく、塩化ビニル樹脂等の耐衝撃改質剤に最適な粉体特性を有する重合体粒子の製造方法に関する。

本出願は日本国への特許出願（特願平 1 1 - 2 4 6 7 4 3 号）に基づくものであり、当該日本出願の記載内容は本明細書の一部として取り込まれるものとする。

## 背景技術

乳化重合で得られる重合体ラテックスから重合体粒子を得る方法として、安定状態にあるラテックスに酸または塩等を加えて重合体を凝固させ、凝固物を含むスラリーとし、その後、脱水、乾燥を行い、重合体粒子を得る方法が一般的に行われている。

この凝固工程に要求されることは、凝固以降の工程における凝固物の滞留、閉塞などのトラブルを防ぎ、安定した工業生産を行えるような、粉体特性の優れた重合体粒子を生成させることである。

特に凝固工程での粒子の粒度分布は重要であり、粗粒子が多いとライン内や乾燥機内での滞留、閉塞等のトラブルの原因になるだけでなく、粗粒子が製品中に混入して、後に続く加工時の分散不良や成形外観の悪化等を引き起こす場合もある。一方、微粒子が多いと粉塵発生により、作業環境の悪化や脱水性の低下が起こったり、貯蔵中の粉同士の固結、すなわちブロッキング現象や、流動性の低下が起こったりして、工程の生産安定性だけでなく、製品の品質にも影響を及ぼす

場合がある。特に、ゴム状重合体ラテックスは粗粒子を発生しやすいため、このような問題を解決するのが困難であった。

また、嵩比重が低い粒子は、粒子内が粗であるために粒子の強度が不十分である。そのため、凝固工程後の各工程で破壊されて微粉を生じたり、製品として得られた後も、かさ高いために輸送コストを増大させたりした。さらに、貯蔵中に微粉を生じてブロッキング現象を起こす等、製品の品質にも影響を及ぼす場合があり、工業的に非常に問題があった。

これらの問題を解決するために、緩凝析により重合体ラテックスから粗粒子と微粒子がともに少ないシャープな粒度分布を有する重合体粒子を回収する方法（特公平3-51728号公報、特開平5-320221号公報）や、分散媒に不溶でかつ重合体の貧溶媒である有機溶媒液体を加えて攪拌することにより球状の重合体粒子を得る方法（特開昭62-149726号公報、特開昭62-115032号公報）等が提案されている。

これらの技術により、ゴム状重合体でも粒度分布が狭く、粉体特性の優れた重合体粒子が得られるようになった。

しかしながら、前者の方法では重合体ラテックスを凝固させるのに用いる凝固剤の量を減らすため、凝固槽内で生成する重合体粒子は大量の水分を含むものとなり、これを脱水、乾燥するためには設備、エネルギーの面でコストがかかるという問題があった。また、後者の方法では、ポリマーの種類によっては該重合体のゴム部に有機溶媒が浸透してしまうため、大量の有機溶媒を用いないと粉体特性の優れた重合体粒子が得られないなどの欠点があり、環境汚染を引き起こす可能性があった。また、仮に有機溶媒を完全に回収、再利用することができたとしても、そのためには膨大な設備投資が必要であり、コストの点で問題があった。

昨今、環境に負荷をかけず、かつ、コスト競争力のある製造法の開発が工業的に非常に重要になってきている。従来の方法はこれらの点で満足できるものではなかった。

### 発明の開示

本発明の目的は、有機溶剤等を使用せず、通常の攪拌槽等の比較的安価な設備で、工程通過性および粉体特性の優れた粒子、すなわち嵩比重が高く、粗粒子と微粒子がともに少ない粒子を得る方法を提供することである。

本発明者らは鋭意検討した結果、凝析工程で、嵩比重が高いグラフト重合体粒子を得るためには、重合体ラテックスを攪拌槽内に、吐出部の断面積がある程度大きな浸漬ノズルから低線速度で吐出して、凝固剤と接触させ、グラフト重合体を急速凝固させスラリー溶液を得て、次いでそのスラリー溶液を固化する方法が有効であることを見いだした。

さらに、粗粒子と微粒子がともに少なく、工程通過性および粉体特性のより優れた粒子を得るためには、凝析工程で得られたスラリー溶液を、固形分濃度が高く粗粒子を含まないクリーム状の状態にすることが重要であることを見いだした。

すなわち本発明の重合体粒子の製造方法は、ゴム状重合体に、メチルメタクリレートを含む単量体をグラフト重合して得られる重合体ラテックス（A）に、凝固剤を接触させてグラフト重合体粒子を製造する方法において、重合体ラテックス（A）を、攪拌槽内に、吐出部断面積が $40\text{ mm}^2$ 以上であって吐出方向が攪拌槽内の流れと同じ向きになるように設けられた浸漬ノズルから、ノズル出口の線速度が、 $50\sim350\text{ mm/s}$ の速度となるように吐出させて凝固剤と接触させ、グラフト重合体を凝固させスラリー溶液を得る凝析工程と、次いで、得られたスラリー溶液を $60\sim100^\circ\text{C}$ に保ち、凝固したグラフト重合体を固化させる固化工程とを有することを特徴とする。

本発明の製造方法によれば、有機溶媒を使用したり特殊な設備を必要とすることなく、微粒子が少なく嵩比重の高い優れた粉体特性を有するグラフト重合体粒子を得ることができる。よって、優れた粉体特性を有する重合体粒子を低コスト

で、安定に生産できる。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明のスラリー内粒子粉碎工程で使用されるソフト粉碎機の一例を示す側面図である。

図 2 は、図 1 のソフト粉碎機の側面断面図である。

図 3 は、本発明の実施例 1 で用いたラテックス投入用の浸漬ノズルを示す概略図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に用いられる重合体ラテックス (A) は、ゴム状重合体に、少なくともメチルメタクリレートを含む硬質重合体形成性単量体を、乳化重合法でグラフト重合して得られるラテックスである。このようなラテックスであれば制限はないが、本発明は特に、ゴム状重合体 60～90 重量%に対して、40～10 重量%の硬質重合体形成性単量体がグラフト重合されたグラフト重合体粒子の製造に効果がある。

ゴム状重合体としては、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体 (SBR)、ブタジエン-ブチルアクリレート共重合体、ポリブチルアクリレート、ポリ 2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート-2-エチルヘキシルアクリレート共重合体、ブチルアクリレート-スチレン共重合体等であって特に制限はない。

このゴム状重合体にグラフト結合させる硬質重合体形成性単量体としては、メチルメタクリレートが必須であり、その他にスチレン、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等の他の単量体を含んでいてもよい。メチルメタクリレートは単量体中、33 重量%以上含まれていることが好ましい。

グラフト重合体を製造する際に使用される乳化剤としては、オレイン酸、ステアリン酸、ロジン酸、アルキルコハク酸等のカルボン酸のナトリウム塩やカリウム塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩等が挙げられ、通常の乳化重合で使用される乳化剤が使用できる。

凝固剤は通常使用されるものを使用でき特に制限はないが、重合体ラテックス(A)の乳化剤がカルボン酸塩である場合は、硫酸、塩酸等の強酸を使用することが好ましい。重合体ラテックス(A)の乳化剤がアルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩等の酸に強い乳化剤の場合は、硫酸アルミニウム、塩化カルシウム、酢酸カルシウム、硫酸マグネシウムなどの金属塩を使用することが好ましい。

使用する凝固剤の量は、重合体ラテックス(A)を急速凝固させるために必要な量である。乳化剤がカルボン酸塩で、凝固剤として酸を使用する場合は、攪拌槽内のpHが好ましくは2.5以下、さらに好ましくは1.5以下となるように添加されることが好ましい。pHがこの範囲であれば、ほとんどのカルボン酸塩系乳化剤はその乳化力を失い、グラフト重合体を急速凝固させることができる。金属塩を凝固剤として使用する場合は、硫酸アルミニウム等の3価の金属塩であれば、グラフト重合体100重量部に対して1~5重量部、酢酸カルシウム等の2価の金属塩であれば、重合体100重量部に対して3~10重量部の量が添加されることが好ましい。

本発明の凝析工程において、重合体ラテックス(A)は、攪拌槽内に、吐出部断面積が40mm<sup>2</sup>以上であって吐出方向が攪拌槽内の流れと同じ向きになるように設けられた浸漬ノズルから、吐出される。

攪拌槽は連続式、バッチ式のいずれでも使用でき、攪拌翼を備えた1基かまたは2基以上の攪拌槽からなるものが使用できる。攪拌装置はプロペラ翼、タービン翼、パドル翼、三方後退翼(ファウドラ翼)、ディスク翼等の攪拌翼を使用した回転攪拌翼が一般に用いられ、邪魔板等の補助攪拌装置を併用してもよい。

回転攪拌翼を使用する場合、攪拌は攪拌翼先端が400～6000mm/sの周速で回転する条件で行われることが好ましい。400mm/s未満の周速で攪拌すると、攪拌が不十分で重合体ラテックス（A）と凝固剤が十分に混合せず、未凝固物や微粉の発生につながるし、6000mm/sを超えると、ノズル吐出部付近の重合体ラテックス（A）が拡散し、生成する粒子の微細化や嵩比重の低下、湿粉水分率の増加がみられ好ましくない。

攪拌槽に設ける浸漬ノズルは、吐出部断面積が40mm<sup>2</sup>以上のものであれば、その形状に特に制限はない。例えば、重合体ラテックス吐出専用に使われる単管構造型のものや、2重管以上の多重管型で重合体ラテックス（A）と凝固剤水溶液をそれぞれの吐出部から吐出できるようなもの等を使用できる。ノズル吐出部の形状は、単に管の側面に穴を開けたものでもよいし、吐出部から出た重合体ラテックス（A）を槽内の流れ方向に導くための側管を設けたものでもよい。浸漬ノズルは生産規模にあわせて1本または2本以上の任意の本数を設けることができる。このようなノズルは、攪拌槽上部から液相内に浸漬する方法や、槽壁面や槽底面から液相内に導入する方法等で設置される。

ノズル吐出部の断面積は40mm<sup>2</sup>以上であることが必要であって、40mm<sup>2</sup>未満のノズルを使用すると、ノズルが閉塞しやすくなるため長期の安定生産が難しくなり、さらに吐出部断面積が小さいと生産規模に応じて複数のノズルを設置することが必要となるので、設備コストの点からも好ましくない。

また、浸漬ノズルは、その吐出方向が攪拌槽内の流れと同じ向きになるように設けられることが重要である。例えば、三方後退翼等の回転攪拌翼で攪拌され、回転軸を中心とする円の円周方向の流れが主流である攪拌槽においては、吐出方向がその円の接線方向と平行で、かつ回転軸の回転方向と同じ向きになるようにノズルが設けられる。吐出方向が攪拌槽内の流れと異なる向きになるようにノズルが設けられると、ノズルが閉塞しやすくなり、生成するグラフト重合体粒子も微細で嵩比重が低いものとなり好ましくない。

ノズルが設けられる浸漬深さは攪拌槽の形状や攪拌方法によって異なり、特に制限されるものではないが、攪拌槽内において比較的液流の変動が小さい場所に吐出面が設置されることが好ましい。例えば、攪拌翼を用いて攪拌する場合には、翼回転部から深さ方向にある程度離れた位置が好ましい。翼回転部に近い位置に設けると、ノズル吐出部周辺のスラリー流速が大きいため吐出部付近の重合体ラテックス（A）が拡散し、生成する粒子の微細化や嵩比重の低下が起こったり、吐出部付近を攪拌翼が通過する時に瞬間的にスラリーの流れが変動してノズル閉塞の原因となったりするためである。

凝析工程において重合体ラテックス（A）は、このように設けられた浸漬ノズルから、ノズル出口線速度が通常  $50 \sim 350 \text{ mm/s}$  の速度となるように、好ましくは  $100 \sim 250 \text{ mm/s}$  の速度となるように吐出される。線速度が  $350 \text{ mm/s}$  を超えると、ノズル吐出部付近の重合体ラテックスが拡散し、生成する粒子の微細化や嵩比重の低下、湿粉水分率の増加がみられ好ましくない。また、線速度が  $50 \text{ mm/s}$  未満では、浸漬ノズルから安定に重合体ラテックスを吐出することが難しくなり、ノズルの閉塞を引き起こす可能性がある。

一方、凝固剤はあらかじめ攪拌槽内に供給されていてもよいし、重合体ラテックスがノズルから吐出されている間に同時に槽内に添加されてもよい。または、重合体ラテックスを槽内に導入するノズルに2重管型のものを使用して、重合体ラテックスと凝固剤を同時にそれぞれの吐出部から連続的に供給する方法でもよい。

本発明において、凝析工程と、固化工程におけるスラリーの固形分濃度は、 $20 \sim 30$  重量%が好ましい。凝析工程において重合体の固形分濃度をこのような範囲とすると、粒子の高密度化と球形化に効果がある。そして、更に固化工程で2次凝集が起こるため、微粉を低減することもできる。凝析工程での固形分濃度を20%未満とすると、凝析工程での粒子の高密度化、球形化、固化工程での2次凝集等の効果が低下し、粉体特性の優れたグラフト重合体粒子を得ることが困

難となる。

凝析温度の設定についてはグラフト重合体の種類により異なるため一概には規定できないが、30～60℃で行うことが好ましい。60℃を超える高温で凝析を行うと、凝析工程で粗粒子が多量に発生することがあり、製品の品質や凝析工程以降の工程の生産性を低下させる原因となる。一方30℃未満では、微粉が多量に発生し、製品の品質や凝析工程以降の工程の生産性を低下させる原因となる。

上述した凝析工程で得られたスラリー溶液は、次いで固化工程で、60～100℃に保持され、凝固したグラフト重合体が固化する。固化工程での温度は、凝析工程でのスラリー温度より高温であることが好ましい。また、ここでは攪拌槽の液温が60～100℃に保持されることが重要であるが、より好ましくは、まず60～80℃で保持され、その後80～100℃に加熱される2段階以上の温度設定条件下で行われる。この場合、固化工程の最終温度は80℃以上に設定することが好ましい。最終温度が80℃未満の条件で固化工程を行うと、粒子の2次凝集が起こりにくくなり、そのため、微粉が多く湿粉水分率の高い粒子が得られる。その結果、その後の脱水、乾燥工程でのエネルギーコストが増加し、生産性が悪化する。また、最終製品も微粒子が多く嵩比重の低いものとなり、流動性が悪く、ブロッキングしやすいものとなる。

また本発明においては、少なくとも固化工程を行う前の段階でグラフト重合体ラテックス（A）に硬質非弾性重合体ラテックス（B）を添加することが好ましい。さらには、凝析工程も硬質非弾性重合体ラテックス（B）の存在下で行うことがより好ましい。

具体的には、攪拌槽中にあらかじめ硬質非弾性重合体ラテックス（B）を添加しておく方法、重合体ラテックス（A）がノズルから吐出されている間に同時に攪拌槽内に連続的に添加または断続的に添加する方法等が挙げられる。または、凝析工程の後、固化工程を行う直前にスラリー中にこの硬質非弾性重合体ラテッ

クス（B）を添加してもよい。特に好ましい方法としては、重合体ラテックス（A）がノズルから吐出されている間に、同時に硬質非弾性重合体ラテックス（B）を、攪拌槽内に連続的または断続的に添加する方法である。

このように硬質非弾性重合体ラテックス（B）を添加すると、攪拌槽内での高濃度スラリーの混合状態が改善されるだけでなく、硬質非弾性重合体がグラフト重合体粒子の表面に被覆し、得られるグラフト重合体粒子の流動性や耐ブロッキング性等の粉体特性を向上させることができる。

使用する硬質非弾性体重合体は、そのガラス転移温度（ $T_g$ ）が50℃以上であるものが適している。 $T_g$ が50℃未満のものでは、凝析工程で硬質非弾性重合体粒子同士が凝集し、グラフト重合体粒子の表面を十分に被覆しない。そのため、グラフト重合体粒子の粉体特性が向上しない場合がある。また、その添加部数は、重合体100重量部に対して固形分として1.0～5.0重量部の範囲が好ましい。添加部数が1.0重量部未満では、グラフト重合体粒子の表面への硬質非弾性重合体の被覆が不十分で、グラフト重合体粒子の流動性、耐ブロッキング性が十分向上しない場合がある。5.0重量部を超えると、凝析工程で大量の微粉を生成し、グラフト重合体粒子の粉体特性が低下する場合がある。

ここで硬質非弾性重合体ラテックス（B）は、50℃以上の $T_g$ を有するものであれば1段重合体でも多段重合体でもよく、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート等のアルキルメタクリレートやエチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアルキルアクリレート、スチレンや $\alpha$ メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物等のモノマーからなるものが挙げられ、特に好ましくはメチルメタクリレート、ブチルアクリレート、スチレンからなる重合体のラテックスである。

得られるグラフト重合体粒子中の粗粒子をさらに効率よく低減するためには、凝析工程で得られたスラリー溶液を粗粒子のないクリーム状のスラリー溶液とするスラリー内粒子粉碎工程を、凝析工程と固化工程の間に行うことが好ましい。

このスラリー内粒子粉碎工程では、スラリー溶液中のグラフト重合体粒子のうち、主に粗粒子のみを選択的に粉碎して、微粒子を粉碎しないことが好ましい。具体的には、 $700\mu\text{m}$ 以上の粗粒子を選択的に粉碎し、 $100\mu\text{m}$ 以下の微粒子をほとんど粉碎しないことが好ましい。このような条件でスラリー溶液中の粒子を粉碎することによって、スラリー溶液中のグラフト重合体粒子の粒径分布を制御することができる。その結果、得られるグラフト重合体粒子を、粉体特性の優れた粒子、すなわち嵩比重が高く、粗粒子と微粒子がともに少ない粒子とすることができる。

このようにスラリー溶液中の粒子を粉碎する方法としては、公知の粉碎装置を使用して粉碎することができるが、一定の粒径以上の粒子を主に粉碎する、ソフト粉碎机を用いてスラリー溶液を粉碎することが好ましく、例えば、図1および図2に示すコマツゼノア（株）製ディスインテグレータを使用することが好ましい。

この図1および図2に示すソフト粉碎机は、基台の上部に設けられた粉碎机本体1と、この粉碎机本体1の後部の軸受機構2に支持された回転軸3にカップリング4を介して接続されたモータ5とからなっている。粉碎机本体1は、図2に示すように、ケーシング本体6の内部で回転軸3を中心として回転するインペラ7と、回転軸3の先端に取り付けられてケーシング本体6の吸込路14側でインペラ7と一体に回転する破碎羽根車8と、ケーシング本体6の吸込路14内にボルトで固定された中間ケース9と、この中間ケース9の内周面側に破碎羽根車8の背面との間にわずかな隙間を形成して固定された格子状固定刃10と、同様に中間ケース9の内周面と破碎羽根車8との間に設けられたシュラウドリング11と、ケーシング本体6の吸込路14の上流側に設けられかつボルトで中間ケース9に固定される吸込ケーシング12と、この吸込ケーシング12の上部を貫通し、かつ先端が破碎羽根車8の前面にわずかな隙間を設けて配置された切刃13とから主に構成されている。インペラ7はスラリー送液用のインペラであり、必ず

しも必要ではなく、使用する場合でも、スラリーの破碎に影響のない形状のものをを用いるのが好ましい。

このようなソフト粉碎機を使用することによって、スラリー溶液中の  $100\text{ }\mu\text{m}$  以下の微粒子をほとんど粉碎せずに、 $700\text{ }\mu\text{m}$  以上の粗粒子を選択的に粉碎することができる。

スラリー内粒子粉碎工程は、 $10000\sim500000\text{ /s}$  の剪断速度でスラリー溶液中の粒子を粉碎する条件で行われることが好ましい。剪断速度が  $10000\text{ /s}$  未満では、ゴムを含有するグラフト重合体を急速凝固した際に生じる強固な粗粒子を破碎することが困難となる場合があり、剪断速度が  $500000\text{ /s}$  を超えると、微粉が多量に発生する場合がある。この剪断速度は、 $10000\text{ /s}$  を超え、 $500000\text{ /s}$  以下の範囲内とするのがさらに好ましく、最も好ましくは  $20000\text{ /s}$  を超えて、 $400000\text{ /s}$  以下とするのがよい。

ここで剪断速度  $S$  は、下記式 (1) により求めることができる。

$$S = |V_1 - V_2| / D \cdots (1)$$

式 (1) 中、 $V_1$  はある流路において、剪断力を加える手段が移動する線速度で、 $V_2$  は剪断力を加える手段と相対峙して流路を形成する手段の線速度である。 $D$  は前記流路の幅である。

例えば、図 1 および図 2 に示したソフト粉碎機を使用する場合には、例えば  $V_1$  は破碎羽根車 8 の先端の線速度、 $V_2$  はシュラウドリング 11 の内壁の線速度（この場合、 $V_2 = 0$ ）、 $D$  は破碎羽根車 8 の先端とシュラウドリング 11 の内壁の間隔である。または、 $V_1$  は破碎羽根車 8 の先端の線速度、 $V_2$  は切刃 13 の線速度（この場合、 $V_2 = 0$ ）、 $D$  は破碎羽根車 8 の先端と切刃 13 の間隔である。

上記の式 (1) は装置の形状と運転条件を規定するための指標である。実際にスラリー溶液にかかる剪断速度を特定することは困難であるため、ソフト粉碎機等の粉碎装置の運転条件を、 $10000\sim500000\text{ /s}$  の剪断速度、より好

ましくは、 $10000/s$ を超え、 $500000/s$ 以下の範囲内、さらに好ましくは $20000/s$ を超えて、 $400000/s$ 以下の範囲内の剪断速度として、スラリー溶液中の粒子を粉碎することが好ましい。

このようなスラリー内粒子粉碎工程を凝析工程と固化工程の間に行う限りにおいては、凝析工程では、必ずしも、重合体ラテックス（A）を、攪拌槽内に、吐出部断面積が $40\text{ mm}^2$ 以上であって吐出方向が攪拌槽内の流れと同じ向きになるように設けられた浸漬ノズルから、ノズル出口の線速度が、 $50\sim350\text{ mm/s}$ の速度となるように吐出させて凝固剤と接触させる必要はない。すなわち、任意の大きさの吐出部断面積を有する浸漬ノズルを、任意の吐出方向で攪拌槽内に設けることができ、またノズル出口の線速度にも制限はない。さらには、重合体ラテックス（A）を浸漬ノズルから吐出させずに、攪拌槽の上方から滴下してもよい。

しかしながら、スラリー内粒子粉碎工程を凝析工程と固化工程の間に行い、かつ、凝析工程において、重合体ラテックス（A）を、攪拌槽内に、吐出部断面積が $40\text{ mm}^2$ 以上であって吐出方向が攪拌槽内の流れと同じ向きになるように設けられた浸漬ノズルから、ノズル出口の線速度が、 $50\sim350\text{ mm/s}$ の速度となるように吐出させて凝固剤と接触させることによって、より粉体特性に優れたグラフト重合体粒子を得ることができ、好ましい。

スラリー内粒子粉碎工程を凝析工程と固化工程の間に行う場合にも、少なくとも固化工程を行う前の段階で重合体ラテックス（A）に $50^\circ\text{C}$ 以上のガラス転移温度（ $T_g$ ）を有する硬質非弾性重合体ラテックス（B）を添加することが好ましい。さらには、凝析工程時に硬質非弾性重合体ラテックス（B）を添加して、凝析工程も硬質非弾性重合体ラテックス（B）の存在下で行うことが好ましい。

また、凝析工程での攪拌槽内の重合体固形分濃度が $20\sim30$ 重量%であることが好ましい。

このような製造方法によれば、微粒子が少なく嵩比重の高い優れた粉体特性を

有するグラフト重合体粒子を得ることができる。また、凝固以後の各工程において、凝固物の滞留や凝固物による閉塞等のトラブルが起こらず、安定した工業生産を行うことができる。さらに、有機溶媒を使用したり特殊な設備を必要とすることなく、既存の装置を用いて、低いコストで優れた粉体特性を有する重合体粒子が得られる。

このような製造方法で得られたグラフト重合体粒子は、塩化ビニル樹脂等の耐衝撃改質剤に特に最適な粉体特性を有する。

### 実施例

実施例中、「部」、「%」は、それぞれ「重量部」、「重量%」を表す。

#### [実施例 1]

##### 1. ゴム状重合体 (E 1) の製造

脱イオン水 200 部、スチレン 22 部、1, 3-ブチレンジメタクリレート 0.5 部、ピロリン酸ナトリウム 0.2 部、ジイソピロピルベンゼンヒドロパーオキシド 0.3 部、牛脂脂肪酸カリウム 1.5 部、デキストローズ 0.2 部を重合槽（攪拌機付耐圧反応容器）内に仕込み、窒素置換をしてから攪拌を開始し、その後、1, 3-ブタジエン 78 部を仕込んだ。

次いで、昇温を開始し、内温が 43℃の時点で硫酸第 1 鉄七水和物 0.003 部および脱イオン水 5 部の混合液を窒素圧で重合槽内に圧そうし、その後、58℃で 8 時間保持した後、牛脂酸カリウム 1.5 部を添加した後、冷却し、ゴム状重合体 (E 1) のラテックス（固形分濃度 32%）を得た。

##### 2. グラフト重合体 (G 1) の製造

重合槽内に、ゴム状重合体 (E 1) のラテックスを重合体の量として 70 部となる量仕込み、牛脂酸カリウム 1.45 部と脱イオン水 25 部添加し、窒素置換をしてから攪拌を開始した。

次いで昇温を開始し、内温 55℃の時点でホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート 0.1 部、硫酸ナトリウム 1.0 部を添加し、さらに昇温を続け、内温 62℃の時点で、メチルメタクリレート 10.1 部、エチルアクリレート 2.5 部、*t*-ブチルヒドロパーオキシド 0.05 部を 50 分かけて滴下し、滴下終了後 75℃に内温を保持して 60 分間重合を行った。次いで、スチレン 18.9 部と *t*-ブチルヒドロパーオキシド 0.07 部を 60 分間かけて滴下し、滴下終了後 60 分間重合 (75℃) をさせた。さらにメチルメタクリレート 3.5 部と *t*-ブチルヒドロパーオキシド 0.02 部を 10 分間かけて滴下し、滴下終了後 90 分間重合 (75℃) を行った。水酸化カリウム 0.07 部を 1.5% 水溶液で添加した後、冷却し、グラフト重合体 (G1) ラテックス (重合体 100 部、ラテックス中固形分 37%) を得た。

### 3. 硬質非弾性重合体 (P1) ラテックスの製法

攪拌機付反応容器にアルケニルコハク酸ジカリウム 1 部と *n*-オクチルメルカプタン 0.003 部、メチルメタクリレート 40 部、ブチルアクリレート 2 部を含む蒸留水 260 部を仕込み、窒素置換後に昇温を開始し、43℃の時点で過硫酸カリウム 0.15 部を加えて重合を開始させた。重合発熱ピークを確認した後に、内温 68℃でメチルメタクリレート 44 部、ブチルアクリレート 14 部を 90 分かけて滴下し、滴下終了後 2 時間重合を行い、硬質非弾性重合体 (P1) ラテックス (固形分濃度 28%) を得た。得られた硬質非弾性重合体 (P1) は  $T_g$  が 69℃であった。

### 4. 凝固工程～スラリー内粒子粉碎工程～固化工程

内容積 1.5 m<sup>3</sup> のオーバーフローの攪拌槽 (凝析槽、内径 1.4 m、翼径 0.9 m のファウドラ翼装着) と、この攪拌槽のオーバーフロー口から配管でその下流に連結されたソフト粉碎机 (コマツゼノア製ディスインテグレータ KD

125MS、図1および図2)と、さらにこのソフト粉砕機の下流に連結された $3\text{ m}^3$  オーバーフローの攪拌槽2基(固化1槽および固化2槽、内径1.6m、翼径1mのファウドラ翼装着)からなる連続槽型凝固プロセスを使用して、凝固工程、スラリー内粒子粉砕工程、固化工程を行った。

この凝析槽には図3に示す、内径 $r_1$ が80mmのステンレス製パイプ(底部14は閉)からなる導入管22に、長さ $l_1$ が300mm、内径 $r_2$ が80mmの側管23(吐出部21断面積: $5027\text{ mm}^2$ )を設けた浸漬ノズル20が、槽上面からオーバーフロー口を起点として時計回り(攪拌回転方向と同方向)に270度の位置に備えられており、この浸漬ノズル20を、導入管22が液面25に垂直で、吐出部21の深さ $d_1$ が液面25から400mmになるように設置した。吐出部21から底部24までの長さ $d_2$ は120mmであった。この際、吐出方向が攪拌槽内の主流な流れ方向の向きになるように吐出部21の向きを設定した。

また、凝固剤水溶液を添加するためのノズルを攪拌槽上面からオーバーフロー口を起点として時計回りに120度の位置に、硬質非弾性重合体(P1)ラテックスを添加するためのノズルを同じく180度の位置に、それぞれ壁面から20cm隔てた位置に設置してそれぞれ添加した。この2つのノズルは液中に浸漬せず、液面上方から滴下により添加した。

凝固剤には0.835%硫酸水溶液(DSA)を使用し、各槽の温度を凝析槽/固化1槽/固化2槽=37/70/85℃に設定、凝析槽、固化1槽、2槽の各攪拌回転数を110rpm(攪拌翼先端周速5180mm/s)に設定し、グラフト重合体(G1)を上記浸漬ノズル20を用いて4000kg/hr(ラテックス線速度=221mm/s)で、DSAを2667kg/hr[ラテックス/DSA=1.5/1(凝析槽内重合体固形分濃度22.2%)]で、更に2倍に希釈した硬質非弾性重合体(P1)ラテックスを211kg/hr(グラフト重合体ラテックス(G1)中のMBS重合体100部に対して固形分換算で2

部)となるように添加速度を設定して凝析槽内に連続添加し、連続凝固を行った。

ソフト粉碎机として使用したコマツゼノア製ディスインテグレータ(型式KD 1 2 5 M S)の運転条件は、破碎羽根車8の回転数を1 7 5 0 r p mとし、格子状固定刃1 0は目開きが1. 5 mmのものをを用いた。

なお、この際のソフト粉碎机の剪断力を加える手段の剪断速度(S)は各位置において次の通りであった。

- ①切刃1 3と破碎羽根車8の間(間隙0. 1 5 mm)の最も回転軸3に近い位置

$$S = 3 4 2 0 0 / s$$

- ②切刃1 3と破碎羽根車8の間(間隙0. 1 5 mm)の最も外周に近い位置

$$S = 9 7 7 0 0 / s$$

- ③破碎羽根車8とシュラウトリング1 1の間(間隙0. 1 5 mm)

$$S = 9 7 7 0 0 / s$$

- ④格子状固定刃1 0と破碎羽根車8の間(間隙0. 0 5 mm)の最も回転軸3に近い位置

$$S = 1 0 2 6 0 0 / s$$

- ⑤格子状固定刃1 0と破碎羽根車8の間(間隙0. 0 5 mm)の最も外周に近い位置

$$S = 2 9 3 2 0 0 / s$$

定常状態になった後、固化2槽出口から凝固液スラリーのサンプリングを行った。

この凝固条件での凝固剤量は重合体1 0 0部に対して1. 5部であり、凝析槽内の実測pHは1. 6であった。

得られた凝固液スラリーは遠心脱水機(田辺上部排出型 O-2 0型)で脱水処理(1 8 0 0 r p m: 3分間)した後、熱風温度を7 0℃に設定したバッチ式流動乾燥機を用いて乾燥し、得られた粒子の粒度分布を測定した。また得られた

粒子のうち20メッシュパス ( $\leq 840 \mu\text{m}$ ) 分の粉体特性を測定した。

これらの重合体粒子の諸特性を表1に示した。表1に示したように、得られた粉体は、粗粉量が少なく、粉体の嵩比重が  $0.4 \text{ g/cc}$  以上であり、流動性にも優れていた。

なお、粒度分布の測定には日本工業規格 JIS Z 8801 (試験用ふるい) によって規定されている評価機器を用いて行った。また、重合体粒子の嵩比重測定は JIS-K-6721 に基づいて行った。すなわち、重合体粒子約  $120 \text{ ml}$  をダンパーを差し込んだ漏斗に入れた後、ダンパーを速やかに引き抜いて、漏斗内の重合体粒子を受け器に投入した。そして、受け器から盛り上がった部分をすり落とした後、この試料の入った受け器の重量を測定し、以下の式(2)から嵩比重 (単位:  $\text{g/cm}^3$ ) を算出した。

$$\text{嵩比重} = (\text{試料の入った受け器重量} - \text{受け器重量}) / \text{受け器容積} \cdots (2)$$

粒子の流動性は、この嵩比重測定器に重合体粒子  $80 \text{ g}$  を入れ、ダンパーを取り外して単位時間当たりの粒子流出量 (単位:  $\text{g/s}$ ) を測定した。

#### [実施例2]

実施例1で用いた装置に、凝析槽から固化1槽の間にバイパスラインを設け、ソフト粉砕機を使用せずに凝固を行い、凝析槽の温度を  $33^\circ\text{C}$  とした以外は、実施例1と全く同様の方法で凝固工程および固化工程を行った。得られた重合体粒子の諸特性を実施例1と同様にして測定した結果を表1に示す。

粗粉の量が増えたものの、嵩比重は  $0.44 \text{ g/cm}^3$  と非常に高い粉が得られた。

#### [実施例3]

ラテックス投入用の浸漬ノズルを使用せず、その代わりにラテックスを凝析槽の液面上方から滴下する方法で投入した以外は、実施例1と全く同様の方法で凝

固工程および固化工程を行った。得られた重合体粒子の諸特性を実施例 1 と同様にして測定した結果を表 1 に示す。

粉体の嵩比重は若干下がったものの、粗粉量は極めて少なかった。

#### [比較例 1]

実施例 1 で用いた装置に、凝析槽から固化 1 槽の間にバイパスラインを設け、ソフト粉碎機を使用せずに凝固を行う事、さらにラテックス投入用の浸漬ノズルを使用せず、その代わりにラテックスを凝析槽の液面上方から滴下する方法で投入する事とし、その他の条件は、実施例 1 と全く同様の方法で凝固を行った。

得られた重合体粒子の諸特性を実施例 1 と同様にして測定した。結果を表 1 に示す。得られた粉体特性データを表 1 に示す。

粗粉の量は極めて多く、さらに嵩比重も不十分であった。

#### [比較例 2]

ラテックス投入用の浸漬ノズルの側管 13 の内径  $r_2$  を 50 mm (吐出部 11 断面積:  $1963 \text{ mm}^2$ ) に変更する以外は、実施例 1 と全く同様にして、凝固を行った。

この時、ラテックスの線速度は、 $556 \text{ mm/s}$  であった。得られた重合体粒子の諸特性を実施例 1 と同様にして測定した結果を表 1 に示す。

得られた粉体は、実施例 1 で得られた粉体に比較して嵩比重が低下していた。

表 1

|                             |                              | 実施例 1     | 実施例 2     | 実施例 3   | 比較例 1   | 比較例 2     |
|-----------------------------|------------------------------|-----------|-----------|---------|---------|-----------|
| 重合体ラテックス<br>の添加法            |                              | 浸漬<br>ノズル | 浸漬<br>ノズル | 滴下      | 滴下      | 浸漬<br>ノズル |
| 浸漬ノズル断面積 ( $\text{mm}^2$ )  |                              | 5 0 2 7   | 5 0 2 7   | —       | —       | 1 9 6 3   |
| ラテックス線速度 ( $\text{mm/s}$ )  |                              | 2 2 1     | 2 2 1     | —       | —       | 5 5 6     |
| ソフト粉碎機 (ディズインテグレート)         |                              | 使用        | 使用せず      | 使用      | 使用せず    | 使用        |
| 硬質非弾性体ラテックス (B)<br>の添加量 (部) |                              | 2 . 0     | 2 . 0     | 2 . 0   | 2 . 0   | 2 . 0     |
| 凝析槽内のグラフト重合体<br>固形分濃度 (%)   |                              | 2 2 . 2   | 2 2 . 2   | 2 2 . 2 | 2 2 . 2 | 2 2 . 2   |
| 凝析温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) |                              | 3 7       | 3 3       | 3 7     | 3 7     | 3 7       |
| 乾粉粒度<br>分布                  | $> 8 4 0 \mu\text{m}$ (%)    | 3         | 1 3       | 2       | 2 5     | 3         |
|                             | $\leq 1 0 0 \mu\text{m}$ (%) | 1 0       | 7         | 1 2     | 1 0     | 1 6       |
| 嵩比重 ( $\text{g/cm}^3$ )     |                              | 0 . 4 2   | 0 . 4 5   | 0 . 3 7 | 0 . 3 5 | 0 . 3 5   |
| 粉体流動性 ( $\text{g/s}$ )      |                              | 3 . 0     | 3 . 2     | 2 . 5   | 2 . 2   | 2 . 3     |

表 1 中、硬質非弾性体ラテックスの添加量は、グラフト重合体ラテックス (G 1) 中の M B S 重合体 1 0 0 部に対する固形分換算の部数で示した。

#### 産業上の利用可能性

以上説明したように本発明の製造方法によれば、微粒子が少なく嵩比重の高い優れた粉体特性を有するグラフト重合体粒子を得ることができる。また、凝固以後の各工程において、凝固物の滞留や凝固物による閉塞等のトラブルが起こらず、安定した工業生産を行うことができる。さらに、有機溶媒を使用したり特殊な設備を必要とすることなく、既存の装置を用いて、低いコストで優れた粉体特性を有する重合体粒子が得られる。

本発明の製造方法で得られたグラフト重合体粒子は、塩化ビニル樹脂等の耐衝撃改質剤に特に最適な粉体特性を有する。

本発明は、その精神または主要な特徴から逸脱することなく、他のいろいろな形で実施することができる。そのため、前述の実施例はあらゆる点で単なる例示にすぎず、限定的に解釈してはならない。本発明の範囲は、特許請求の範囲によって示すものであって、明細書本文には、なんら拘束されない。さらに、特許請求の範囲の均等範囲に属する変形や変更は、すべて本発明の範囲内のものである。

。

## 請求の範囲

1. ゴム状重合体に、メチルメタクリレートを含む単量体をグラフト重合して得られる重合体ラテックス（A）に、凝固剤を接触させてグラフト重合体粒子を製造する方法において、

重合体ラテックス（A）を、攪拌槽内に、吐出部断面積が  $40\text{ mm}^2$  以上であって吐出方向が攪拌槽内の流れと同じ向きになるように設けられた浸漬ノズルから、ノズル出口の線速度が、 $50\sim350\text{ mm/s}$  の速度となるように吐出させて凝固剤と接触させ、グラフト重合体を凝固させスラリー溶液を得る凝析工程と

、  
次いで、得られたスラリー溶液を  $60\sim100^\circ\text{C}$  に保ち、凝固したグラフト重合体を固化させる固化工程とを有することを特徴とする重合体粒子の製造方法。

2. 凝析工程及び／または固化工程の前の段階で、 $50^\circ\text{C}$  以上のガラス転移温度（ $T_g$ ）を有する硬質非弾性重合体ラテックス（B）を添加することを特徴とする請求項 1 に記載の重合体粒子の製造方法。

3. 凝析工程で得られたスラリー溶液を粗粒子のないクリーム状のスラリー溶液とするスラリー内粒子粉碎工程を、凝析工程と固化工程の間に行うことを特徴とする請求項 1 に記載の重合体粒子の製造方法。

4. 凝析工程で得られたスラリー溶液を粗粒子のないクリーム状のスラリー溶液とするスラリー内粒子粉碎工程を、凝析工程と固化工程の間に行うことを特徴とする請求項 2 に記載の重合体粒子の製造方法。

5. スラリー内粒子粉碎工程が、 $10000\sim500000\text{ /s}$  の剪断速度で

スラリー溶液中の粒子を粉砕する条件で行われることを特徴とする請求項 3 に記載の重合体粒子の製造方法。

6. スラリー内粒子粉砕工程が、 $10000 \sim 500000 / \text{s}$  の剪断速度でスラリー溶液中の粒子を粉砕する条件で行われることを特徴とする請求項 4 に記載の重合体粒子の製造方法。

7. 剪断速度が、 $10000 / \text{s}$  を超え、 $500000 / \text{s}$  以下であることを特徴とする請求項 5 に記載の重合体粒子の製造方法。

8. 剪断速度が、 $10000 / \text{s}$  を超え、 $500000 / \text{s}$  以下であることを特徴とする請求項 6 に記載の重合体粒子の製造方法。

9. ゴム状重合体に、メチルメタクリレートを含む単量体をグラフト重合して得られる重合体ラテックス (A) に、凝固剤を接触させてグラフト重合体粒子を製造する方法において、

重合体ラテックス (A) を凝固剤と接触させ、グラフト重合体を凝固させスラリー溶液を得る凝析工程と、

次いで、凝析工程で得られたスラリー溶液を粗粒子のないクリーム状のスラリー溶液とするスラリー内粒子粉砕工程と、

さらに、スラリー内粒子粉砕工程で得られたスラリー溶液を  $60 \sim 100^\circ\text{C}$  に保ち、グラフト重合体を固化させる固化工程とを有することを特徴とする重合体粒子の製造方法。

10. 凝析工程及び／または固化工程の前の段階で、 $50^\circ\text{C}$  以上のガラス転移温度 ( $T_g$ ) を有する硬質非弾性重合体ラテックス (B) を添加することを特徴

とする請求項 9 に記載の重合体粒子の製造方法。

11. 凝析工程における攪拌槽内スラリー中のグラフト重合体固形分濃度が 20～30 重量%であることを特徴とする請求項 9 に記載の重合体粒子の製造方法。

12. 凝析工程における攪拌槽内スラリー中のグラフト重合体固形分濃度が 20～30 重量%であることを特徴とする請求項 10 に記載の重合体粒子の製造方法。

13. スラリー内粒子粉碎工程が、10000～50000/s の剪断速度でスラリー溶液中の粒子を粉碎する条件で行われることを特徴とする請求項 9 に記載の重合体粒子の製造方法。

14. スラリー内粒子粉碎工程が、10000～50000/s の剪断速度でスラリー溶液中の粒子を粉碎する条件で行われることを特徴とする請求項 10 に記載の重合体粒子の製造方法。

15. スラリー内粒子粉碎工程が、10000～50000/s の剪断速度でスラリー溶液中の粒子を粉碎する条件で行われることを特徴とする請求項 11 に記載の重合体粒子の製造方法。

16. スラリー内粒子粉碎工程が、10000～50000/s の剪断速度でスラリー溶液中の粒子を粉碎する条件で行われることを特徴とする請求項 12 に記載の重合体粒子の製造方法。

17. 剪断速度が、 $10000/s$ を超え、 $500000/s$ 以下であることを特徴とする請求項13に記載の重合体粒子の製造方法。

18. 剪断速度が、 $10000/s$ を超え、 $500000/s$ 以下であることを特徴とする請求項14に記載の重合体粒子の製造方法。

19. 剪断速度が、 $10000/s$ を超え、 $500000/s$ 以下であることを特徴とする請求項15に記載の重合体粒子の製造方法。

20. 剪断速度が、 $10000/s$ を超え、 $500000/s$ 以下であることを特徴とする請求項16に記載の重合体粒子の製造方法。

1/3

1

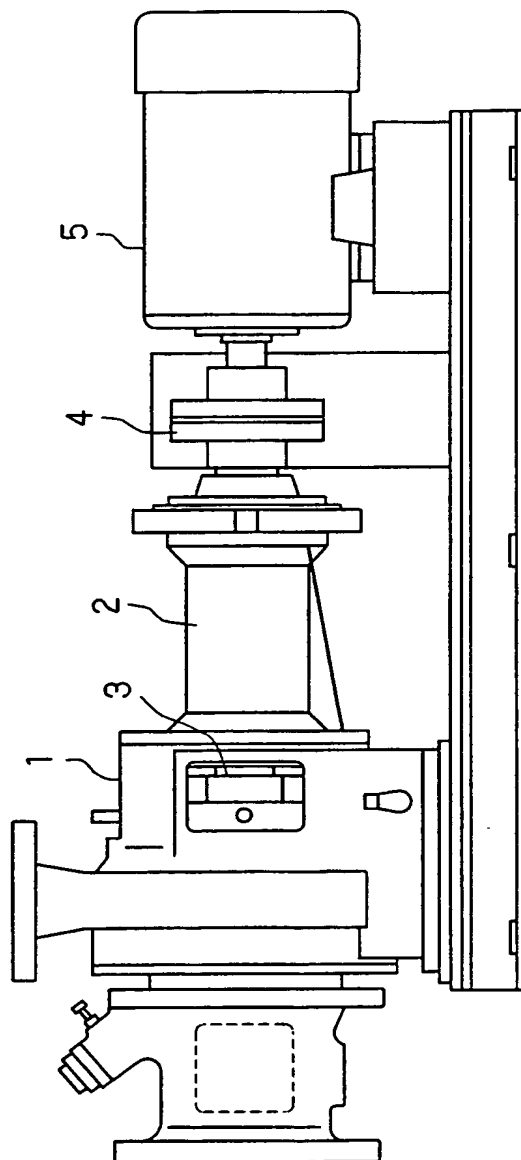
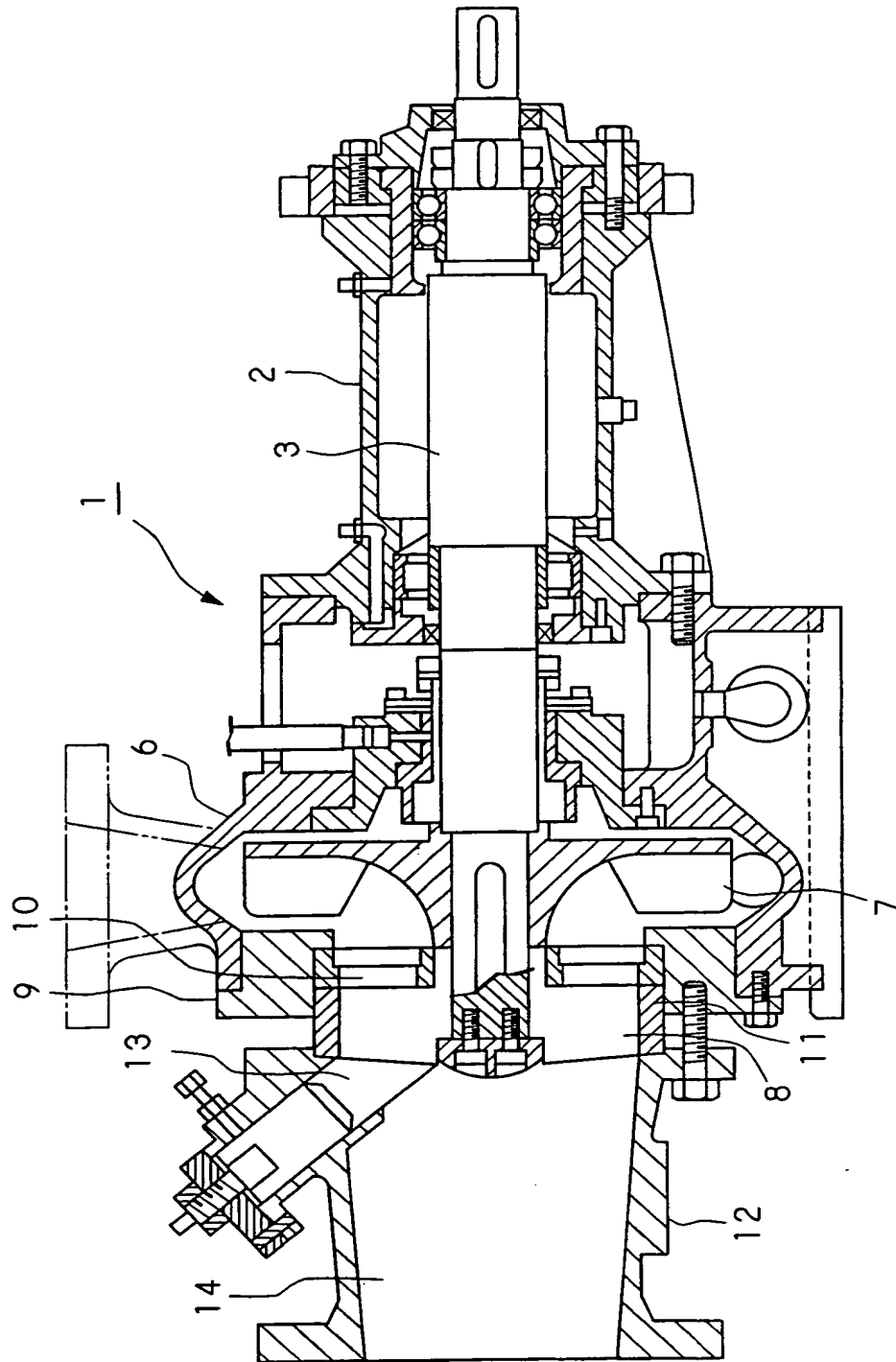




図 2





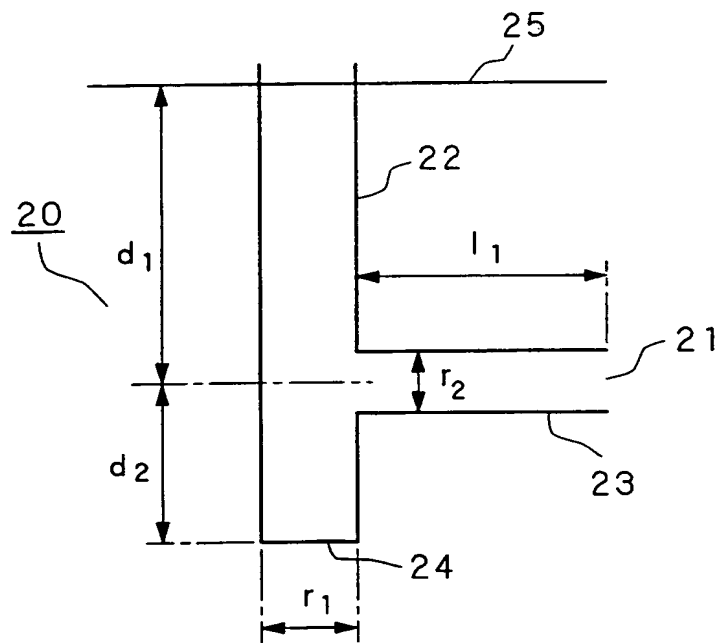
1

2

3

4

図 3





3

1

2

4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05864

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> C08F265/04, C08F6/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>7</sup> C08F265/04, C08F6/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
Derwent WPIL "C08F6/22", "latex", "particle", "slurry" in abstract

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X<br>Y    | JP, 60-127312, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.),<br>08 July, 1985 (08.07.85),<br>Claims; page 3, lower right column, lines 1 to 7; examples<br>Claims; page 3, lower right column, lines 1 to 7; examples<br>(Family: none) | 1<br>1-20             |
| X<br>Y    | JP, 63-135404, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.),<br>07 June, 1988 (07.06.88),<br>Claims; page 3, upper left column, lines 4 to 17; examples<br>Claims; page 3, upper left column, lines 4 to 17; examples<br>(Family: none) | 1<br>1-20             |
| Y         | JP, 06-263957, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.),<br>20 September, 1994 (20.09.94),<br>Claims (Family: none)   | 1-20                  |
| Y         | JP, 09-071609, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.),<br>18 March, 1997 (18.03.97),<br>Claims (Family: none)   | 1-20                  |
|           | JP, 01-230605, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.),<br>14 September, 1989 (14.09.89),  |                       |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
24 October, 2000 (24.10.00)

Date of mailing of the international search report  
31 October, 2000 (31.10.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05864

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y         | Claims (Family: none)  | 1-20                  |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C08F265/04, C08F6/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C08F265/04, C08F6/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
Derwent WPIL アブストラクト中の "C08F6/22", "latex", "particle", "slurry"

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X<br>Y          | JP, 60-127312, A (三菱レイヨン株式会社)<br>8. 7月. 1985 (08. 07. 85)<br>特許請求の範囲、第3頁右下欄第1行-第7行、実施例<br>特許請求の範囲、第3頁右下欄第1行-第7行、実施例<br>ファミリーなし | 1<br>1-20        |
| X<br>Y          | JP, 63-135404, A (三菱レイヨン株式会社)<br>7. 6月. 1988 (07. 06. 88)<br>特許請求の範囲、第3頁左上欄第4行-第17行、実施例<br>特許請求の範囲、第3頁左上欄第4行-第17行、実施例          | 1<br>1-20        |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 10. 00

国際調査報告の発送日

31. 10. 00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原田 隆興



4 J

9167

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |  |                  |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|                       | ファミリーなし  |                  |
| Y                     | JP, 06-263957, A (三菱レイヨン株式会社)<br>20. 9月. 1994 (20. 09. 94)<br>特許請求の範囲<br>ファミリーなし | 1-20             |
| Y                     | JP, 09-071609, A (三菱レイヨン株式会社)<br>18. 3月. 1997 (18. 03. 97)<br>特許請求の範囲<br>ファミリーなし | 1-20             |
| Y                     | JP, 01-230605, A (三菱レイヨン株式会社)<br>14. 9月. 1989 (14. 09. 89)<br>特許請求の範囲<br>ファミリーなし | 1-20             |



## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

|                           |   |                         |
|---------------------------|---|-------------------------|
| 出願人又は代理人<br>の書類記号 PC-8379 | 今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)<br>及び下記5を参照すること。 |                         |
| 国際出願番号<br>PCT/JP00/05864  | 国際出願日<br>(日.月.年) 30.08.00                               | 優先日<br>(日.月.年) 31.08.99 |
| 出願人(氏名又は名称)<br>三菱レイヨン株式会社 |   |                         |

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

- a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。  
☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
- b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。  
☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。  
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。  
☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、  
第 3 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。 ☐ なし  
☐ 出願人は図を示さなかった。  
☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl.<sup>7</sup> C08F265/04, C08F6/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl.<sup>7</sup> C08F265/04, C08F6/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
Derwent WPIL アブストラクト中の "C08F6/22", "latex", "particle", "slurry"

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X<br>Y          | JP, 60-127312, A (三菱レイヨン株式会社)<br>8. 7月. 1985 (08. 07. 85)<br>特許請求の範囲、第3頁右下欄第1行-第7行、実施例<br>特許請求の範囲、第3頁右下欄第1行-第7行、実施例<br>ファミリーなし | 1<br>1-20        |
| X<br>Y          | JP, 63-135404, A (三菱レイヨン株式会社)<br>7. 6月. 1988 (07. 06. 88)<br>特許請求の範囲、第3頁左上欄第4行-第17行、実施例<br>特許請求の範囲、第3頁左上欄第4行-第17行、実施例          | 1<br>1-20        |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
24. 10. 00

国際調査報告の発送日  
31. 10. 00

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
原田 隆興



4 J 9167

電話番号 03-3581-1101 内線 3495



## C (続き) . 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| Y               | ファミリーなし<br><br>JP, 06-263957, A (三菱レイヨン株式会社)<br>20. 9月. 1994 (20. 09. 94)<br>特許請求の範囲<br>ファミリーなし | 1-20             |
| Y               | JP, 09-071609, A (三菱レイヨン株式会社)<br>18. 3月. 1997 (18. 03. 97)<br>特許請求の範囲<br>ファミリーなし                | 1-20             |
| Y               | JP, 01-230605, A (三菱レイヨン株式会社)<br>14. 9月. 1989 (14. 09. 89)<br>特許請求の範囲<br>ファミリーなし                | 1-20             |



101549653  
4-  
**Translation**

PATENT COOPERATION TREATY

**PCT**

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

|   |   |   |
|---|---|---|
| Applicant's or agent's file reference<br>PC-8379  | <b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416) |   |
| International application No.<br>PCT/JP00/05864   | International filing date (day/month/year)<br>30 August 2000 (30.08.00)   | Priority date (day/month/year)<br>31 August 1999 (31.08.99) |
| International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC<br>C08F 265/04, 6/22 |   |   |
| Applicant<br>MITSUBISHI RAYON CO., LTD.   |   |   |

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.  
  
☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

**RECEIVED**

JUL 24 2002

TC 1700

|   |   |
|---|---|
| Date of submission of the demand<br>09 February 2001 (09.02.01) | Date of completion of this report<br>25 October 2001 (25.10.2001) |
| Name and mailing address of the IPEA/JP                         | Authorized officer  |
| Facsimile No.   | Telephone No.   |



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/05864

## I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:\*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the claims:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/05864

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

|                               |        |      |     |
|-------------------------------|--------|------|-----|
| Novelty (N)                   | Claims | 2-20 | YES |
|                               | Claims | 1    | NO  |
| Inventive step (IS)           | Claims | 2-20 | YES |
|                               | Claims | 1    | NO  |
| Industrial applicability (IA) | Claims | 1-20 | YES |
|                               | Claims |      | NO  |

**2. Citations and explanations**

Document 1: JP, 60-127312, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 8 July, 1985 (08.07.85), the claims, lines 1-7, lower-right column, page 3; embodiment (Family: none)

**(1) Claim 1**

The subject matter of claim 1 does not appear to involve an inventive step.

A person skilled in the art could have easily conceived of deriving the production method of polymer particles of claim 1 from the production method of thermoplastic resin powder described in document 1 by optimizing the sectional area of the discharge portion of the coagulation nozzle, the discharge direction and the linear velocity at the nozzle output. Its effect on the bulk specific gravity and others is not found to be remarkable compared to that of document 1.

**(2) Claims 2-20**

The subject matters of claims 2-20 are neither described in any document nor could have been easily conceived of by a person skilled in the art based on the descriptions of the documents.



## PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

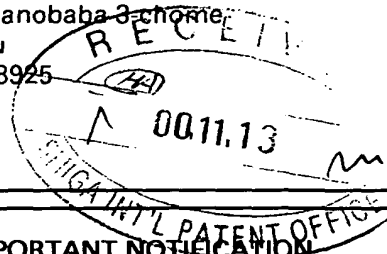
PCT

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

SHIGA, Masatake  
OR Building  
23-3, Takadanobaba 3-chome  
Shinjuku-ku  
Tokyo 169-8925  
JAPON



|  |   |
|--|---|
| Date of mailing (day/month/year)<br>03 November 2000 (03.11.00)      |   |
| Applicant's or agent's file reference<br>PC-8379                     | IMPORTANT NOTIFICATION  |
| International application No.<br>PCT/JP00/05864                      | International filing date (day/month/year)<br>30 August 2000 (30.08.00) |
| International publication date (day/month/year)<br>Not yet published | Priority date (day/month/year)<br>31 August 1999 (31.08.99)             |
| Applicant<br>MITSUBISHI RAYON CO., LTD. et al                        |   |

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

| <u>Priority date</u>    | <u>Priority application No.</u> | <u>Country or regional Office<br/>or PCT receiving Office</u> | <u>Date of receipt<br/>of priority document</u> |
|-------------------------|---------------------------------|---|---|
| 31 Augu 1999 (31.08.99) | 11/246743                       | JP  | 20 Octo 2000 (20.10.00)                         |

|   |   |
|---|---|
| <p>The International Bureau of WIPO<br/>34, chemin des Colombettes<br/>1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No. (41-22) 740.14.35</p> | <p>Authorized officer<br/>S. Mandallaz</p> <p>Telephone No. (41-22) 338.83.38</p> |
|---|---|



# PATENT COOPERATION TREATY

WO 01/16196  
PCT/JP00/05864

5

PCT

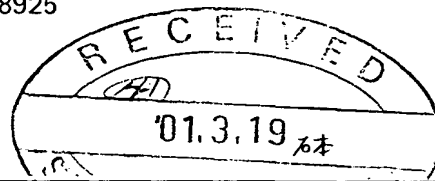
## NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SHIGA, Masatake  
OR Building  
23-3, Takadanobaba 3-chome  
Shinjuku-ku  
Tokyo 169-8925  
JAPON



|  |   |   |
|--|---|---|
| Date of mailing (day/month/year)<br>08 March 2001 (08.03.01) |   |   |
| Applicant's or agent's file reference<br>PC-8379             |   |   |
| International application No.<br>PCT/JP00/05864              | International filing date (day/month/year)<br>30 August 2000 (30.08.00) | Priority date (day/month/year)<br>31 August 1999 (31.08.99) |
| Applicant<br>MITSUBISHI RAYON CO., LTD. et al                |   |   |

IMPORTANT NOTICE

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:

US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

CN,EP,JP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 08 March 2001 (08.03.01) under No. WO 01/16196

### REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

### REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

|  |   |
|--|---|
| The International Bureau of WIPO<br>34, chemin des Colombettes<br>1211 Geneva 20, Switzerland<br>Facsimile No. (41-22) 740.14.35 | Authorized officer<br>J. Zahra<br>Telephone No. (41-22) 338.83.38 |
|--|---|



## TENT COOPERATION TRE Y

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
 US Department of Commerce  
 United States Patent and Trademark  
 Office, PCT  
 2011 South Clark Place Room  
 CP2/5C24  
 Arlington, VA 22202  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

|  |  |
|--|--|
| <b>Date of mailing (day/month/year)</b><br>07 May 2001 (07.05.01)              |  |
| <b>International application No.</b><br>PCT/JP00/05864                         | <b>Applicant's or agent's file reference</b><br>PC-8379            |
| <b>International filing date (day/month/year)</b><br>30 August 2000 (30.08.00) | <b>Priority date (day/month/year)</b><br>31 August 1999 (31.08.99) |
| <b>Applicant</b><br>TORITANI, Akihiro et al                                    |  |

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

09 February 2001 (09.02.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:
2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

|   |   |
|---|---|
| The International Bureau of WIPO<br>34, chemin des Colombettes<br>1211 Geneva 20, Switzerland<br>Facsimile No.: (41-22) 740.14.35 | Authorized officer<br>Kiwa Mpay<br>Telephone No.: (41-22) 338.83.38 |
|---|---|

